


MICROENCAPSULATE SULPHUR

Patent number: DE19754342
Publication date: 1999-08-12
Inventor: MENTING KARL-HANS DR (DE); STONE CHRISTOPHER (DE)
Applicant: SCHILL & SEILACHER (DE)
Classification:
- **international:** B01J13/02; C08L21/00; C08J3/24; C08K3/30; C08L23/06; C08L91/06; C08L31/04; C08L29/04
- **european:** C08K9/10
Application number: DE19971054342 19971125
Priority number(s): DE19971054342 19971125

Also published as: WO9927013 (A1)[Report a data error here](#)

Abstract not available for DE19754342

Abstract of corresponding document: **WO9927013**

The invention relates to a composition containing sulphur. The sulphur is covered with a coating material so as to form microcapsules. The composition can be used as a rubber additive.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 54 342 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 197 54 342.1
㉔ Anmeldetag: 25. 11. 97
㉕ Offenlegungstag: 12. 8. 99

⑤ Int. Cl.⁸:
B 01 J 13/02
C 08 L 21/00
C 08 J 3/24
C 08 K 3/30
// C08L 23/06,91/06,
31/04,29/04

DE 197 54 342 A 1

㉑ **Anmelder:**
Schill & Seilacher (GmbH & Co), 22113 Hamburg,
DE

㉒ **Vertreter:**
Uexküll & Stolberg, 22607 Hamburg

㉓ **Erfinder:**
Menting, Karl-Hans, Dr., 21244 Buchholz, DE; Stone,
Christopher, 22393 Hamburg, DE

㉔ **Entgegenhaltungen:**
US-B.: Jan E. Vandegaer, (Hrsg.), Microencapsula-
tion, Processes and Applications, Plenum Press
New
York 1974, S.39 u.54;
Aseji Kondo, Microcapsule Processing and
Technolo-
gy, Marcel Dekker, New York 1979, S.18-20;
Derwent World Patents Index, Ref.-Nr.86-194679/30
(zu JP 61129039 A);
Derwent World Patents Index, Ref.-Nr.86-165866/26
(zu JP 61098751 A);
Derwent World Patents Index, Ref.-Nr.77-51364Y/29
(zu JP 52069455 A);
Derwent World Patents Index, Ref.-Nr.77-51363Y/29
(zu JP 52069454 A);

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉕ **Mikroverkapseltes Kautschukadditiv**

㉖ Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung, die Schwefel enthält, wobei der Schwefel mit Beschichtungs-
material unter Bildung von Mikrokapseln umhüllt ist. Die
Zusammensetzung kann als Kautschukadditiv verwendet
werden.

DE 197 54 342 A 1

Die Erfindung betrifft eine mikroverkapselten Schwefel enthaltende Zusammensetzung, ein Verfahren zu ihrer Herstellung, ihre Verwendung bei der Herstellung von Kautschuk und Kautschukmischungen und damit erzeugte Kautschukmischungen und -produkte.

Bei der Herstellung der meisten Kautschukmischungen wird Schwefel verwendet, um die Polymermoleküle während einer Hochtemperaturvulkanisationsstufe (normalerweise etwa 150 bis 190°C) zu vernetzen. Der Schwefel wird in die Kautschukmischung während eines Mischprozesses eingemischt, bei dem die Temperatur normalerweise 110°C nicht überschreitet.

Schwefel existiert in verschiedenen allotropen Formen. Die in der Kautschukindustrie am häufigsten verwendeten Schwefelmodifikationen sind kristallin (rhombischer oder monokliner Schwefel) und schmelzen bei 124 bzw. 129°C. Der kristalline Schwefel ist preisgünstig. Er ist bei Mischtemperaturen von ca. 100°C vollständig im Kautschuk löslich, zeigt aber nur begrenzte Löslichkeit bei Raumtemperatur. Die Löslichkeit bei Raumtemperatur hängt von dem Kautschukpolymertyp und zu einem gewissen Teil von den weiteren vorhandenen Mischungsbestandteilen ab, liegt aber im allgemeinen in der Größenordnung von 1 Gew.-%, bezogen auf das Polymer.

Schwefel wird, bezogen auf das Kautschukpolymer, normalerweise in Konzentrationen von etwa 0,4 bis 5 Gew.-%, bevorzugt von 1,0 bis 4 Gew.-% und häufig im Bereich von 1,5 bis 3 Gew.-%, zu Kautschukmischungen gegeben. Ein in der Reifenindustrie sehr wichtiger Kautschukmischungstyp ist der, der für die Beschichtung von stahlcord-verstärkten Reifen verwendet wird. Diese Mischung enthält im allgemeinen 4 bis 5 Gew.-% Schwefel.

Aufgrund der oben beschriebenen begrenzten Löslichkeit von Schwefel wird jeglicher Schwefel, der im Überschuß zu der bei Raumtemperatur löslichen Menge in der ca. 100 bis 110°C heißen Kautschukmischung gelöst war, aus der Mischung ausgeschieden, wenn diese nach dem Vermischen oder nach Verarbeitungsschritten wie Extrudieren oder Kalandrieren abkühlt. Wenn dieser Wechsel stattfindet, fällt der im Kautschuk unlöslich gewordene Schwefel aus und blüht an der Oberfläche des Kautschuks aus, d. h. er migriert an die Kautschukoberfläche. Dort bildet sich dann eine kristalline Schicht, die die natürliche Klebrigkeit und Haftfähigkeit des Kautschuks zerstört, wodurch es praktisch unmöglich wird, derartigen Kautschuk an anderen Kautschukkomponenten eines komplexen Artikels, wie beispielsweise ein Reifen, zum Haften zu bringen.

Es ist Stand der Technik dieses Problem durch die Verwendung anderer allotroper Schwefelformen, nämlich von amorphem, unlöslichem Schwefel, zu lösen. Dieser Schwefeltyp ist bei allen Temperaturen unterhalb etwa 105°C in Kautschuk vollständig unlöslich und verhält sich somit wie ein inerte Füllstoff. Die Schwefelpartikel, die in der Kautschukmischung während des Vermischens dispergiert werden, verbleiben dort wo sie sind, wenn die Temperatur der Mischung nach dem Vermischen oder Verarbeiten absinkt, so daß die Oberflächenklebrigkeit/-haftfähigkeit der Mischung nicht nachteilig beeinflusst wird.

Amorpher, unlöslicher Schwefel weist jedoch eine Reihe gewichtiger Nachteile auf. So ist er sehr teuer, und es ist sehr schwierig, ihn gleichförmig in der Kautschukmischung zu dispergieren. Er ist zudem bei Lagerung als solcher oder in der Kautschukmischung instabil und kann sich leicht in die lösliche kristalline Form umwandeln.

Bei dem Versuch die genannten Nachteile zu überwinden, wird amorpher, unlöslicher Schwefel häufig in Form einer

Mischung mit Ölen oder anderen Dispergierhilfsmitteln verwendet, wobei jedoch der Gehalt an unlöslichem Schwefel so niedrig wie 60 Gew.-% sein kann. Dies verteuert die Verwendung des amorphen, unlöslichen Schwefels weiter.

Die Instabilität von amorphem, unlöslichem Schwefel nimmt bei hohen Temperaturen und bei Anwesenheit von Aminen oder Verbindungen mit Amingruppen zu. So induzieren Temperaturen über 100°C den Start der Umwandlung in kristallinen Schwefel. Eine weitere Temperatursteigerung beschleunigt die Umwandlung. Die Kautschukmischungs-herstellung und -verarbeitung müssen daher genau kontrolliert werden, um diese Umwandlung zu minimieren.

Die meisten organischen Beschleuniger, die in Kautschukmischungen verwendet werden, weisen Aminogruppen auf, die die Umwandlung von amorphem, unlöslichem in kristallinen, löslichen Schwefel schon bei Raumtemperatur katalysieren. Viele in Kautschukmischungen verwendete Alterungs-/Abbauschutzmittel haben Aminogruppen oder sind Amine, die ebenfalls die Umwandlung von amorphem, unlöslichem Schwefel katalysieren. Diese Umwandlung kann selbst im Rohmateriallager stattfinden, falls amorpher, unlöslicher Schwefel in der Nähe solcher Chemikalien gelagert wird. Sie kann aber auch in der Mischung stattfinden.

Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, Schwefel in Form einer Zusammensetzung zur Verfügung zu stellen die zur Verwendung als Additiv in Kautschuk oder Kautschukmischungen geeignet ist. Diese soll leicht in den Kautschuk einarbeitbar und mit dem Kautschukmaterial gut verträglich sein, eine hohe Wirksamkeit im Kautschuk oder in der Kautschukmischung zeigen und sich durch gute Verteilbarkeit in dem Kautschukmaterial auszeichnen. Die Zusammensetzung soll sich ferner durch Stabilität bei Lagerung in der Nähe von basischen Substanzen oder im Kautschuk bzw. Stabilität bei der Kautschukverarbeitung bei Temperaturen unterhalb etwa 130°C auszeichnen.

Aufgabe der Erfindung ist es ferner, ein Verfahren zur Herstellung dieser Zusammensetzung bereitzustellen.

Schließlich ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, unter Verwendung der Zusammensetzung erhaltene Kautschukmischungen und -produkte bereitzustellen.

Gelöst wird diese Aufgabe durch eine Zusammensetzung, die Schwefel enthält, und dadurch gekennzeichnet ist, daß der Schwefel mit Beschichtungsmaterial unter Bildung von Mikro kapseln umhüllt ist.

Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind Gegenstand der Unteransprüche.

Der in den Mikro kapseln enthaltene Schwefel ist vorzugsweise kristalliner Schwefel, wobei die Erfindung aber auch auf amorphen Schwefel anwendbar ist. Es können auch Mischungen der bekannten allotropen Formen des Schwefels verwendet werden.

Neben Schwefel können in den Mikro kapseln auch weitere Stoffe enthalten sein, die beispielsweise aus der Schwefelquelle stammen können, aus der der in die erfindungsgemäße Zusammensetzung eingearbeitete Schwefel stammt. Dies können unter anderem Kohlenwasserstoffe oder Mineralien sein. In der Regel liegt der Anteil solcher Begleitstoffe unter 1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf Schwefel. Weitere Stoffe, die vorhanden sein können, sind dem Schwefel zugesetzte Hilfsstoffe aus dessen Herstellungsprozeß oder Lagerung. Beispielsweise werden unlöslichem Schwefel zur Stabilisierung Halogene und andere Zusätze zugegeben.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmaterialien zeichnen sich durch gute Verträglichkeit mit den Bestandteilen der Kautschukmischungen aus. Als Beschichtungsmaterial werden insbesondere Wachse, Paraffine, Polyethylen (PE), Ethylen-Vinylacetat-Copolymer, Polyvinylalkohole (PVA)

und Mischungen derselben verwendet, wobei Polyvinylalkohole wie Mowiol 8-88 (Handelsprodukt der Firma Clariant, D-65926 Frankfurt), ein PVA auf Basis von Polyvinylacetat mit einem Restacetylgehalt, und Polyethylenwachse wie Vestowax A 616 (Handelsprodukt der Firma Hüls AG, Marl) besonders geeignet sind.

Ferner sind folgende Beschichtungsmaterialien zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mikrokapseln geeignet: Calciumkaseinat, Calciumpolypektat, Polyacrylsäure und Derivate, Polycarbonate, Polyethylenoxid, Polymethacrylatester, Polyorthoester, Polyvinylacetat, Polyvinylpyrrolidon und thermoplastische Polymere.

Weiter sind polymerisierbare flüssige Polyacrylatzusammensetzungen, die ein Katalysatorsystem aus Photoinitiator und thermischen Initiator enthalten können, polymerisierbare Mischungen aus Dihydropyridin, Tetrazol und einem löslichen ionischen Salz, Polyurethane, amorphe Polyester, die gegebenenfalls tertiäre Amingruppen enthalten, Mischungen aus Polyaminozusammensetzungen und Derivaten von 2,4,6-Triamino-1,3,5-triazin mit Aldehyden, Mischungen aus Polyethylen und Polyvinylalkoholen, aminoplastische Harze aus Umsetzungen von Triaminotriazin mit Aldehyden und gegebenenfalls Polyaminoverbindungen, Amino-Aldehydharze, organische Siliconpolymere, Polyvinyl-Polyolefin-Copolymere, grenzflächenpolymerisierte Polymere mit funktionellen Methylengruppen, anionische polymere Tenside wie solche aus (Meth)acrylsäure oder (Meth)acrylonitril und Acrylamidsulphonsäure und/oder Sulphoalkylacrylat und Styrolharze geeignete Beschichtungsmaterialien.

Ebenso sind Thermoplaste wie thermoplastische Polyamidschmelzkleber wie Vestamelt 170 (EP = 122°C) und Vestamelt 550 (EP = 132°C) der Firma Hüls, Polyamidharze wie Reamide PAS 13 (EP = 115 bis 120°C) der Firma Henkel, Versamid (EP = 125 bis 135°C) der Firma Cray Valley Products, Wolfamid 111 (EP = 120 bis 130°C) der Firma Viktor Wolf, Polyesterharze wie Dynapol L850/L860 (EP = 120°C) der Firma Dynamit Nobel als Beschichtungsmaterialien geeignet.

Den Beschichtungsmaterialien ist gemeinsam, daß sie im allgemeinen in dem Temperaturbereich schmelzen, der für die Kautschukvulkanisation von Bedeutung ist, d. h. zwischen etwa 100 und 260°C. Bevorzugt schmelzen sie unterhalb von 150°C und weisen vorzugsweise einen Schmelzpunkt im Bereich von 120 bis 140°C, insbesondere von etwa 130°C auf. Die Beschichtungsmaterialien sind dabei vor dem Schmelzen, vorzugsweise bis zu Temperaturen von 120 bis 140°C, insbesondere bis etwa 130°C, in Kautschuk oder in Kautschukmischungen unlöslich. Erst bei Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur, z. B. von 120 bis 140°C, insbesondere etwa 130°C, werden die Beschichtungsmaterialien in Kautschuk löslich.

Bedingt durch dieses Schmelz- bzw. Löslichkeitsverhalten der erfindungsgemäßen Beschichtungsmaterialien, die Schwefel in Form von Mikrokapseln umhüllen, ähnelt das Verhalten der Mikrokapseln im Kautschuk bzw. in Kautschukmischungen dem der Beschichtungsmaterialien selbst. Bezogen auf beispielsweise kristallinen, löslichen Schwefel als Kautschukadditiv hat dies den Vorteil, daß kein Ausblühen/Ausschweifen bei Temperaturen bis etwa 130°C auftritt. Die durch das Beschichtungsmaterial gebildete Hülle der Mikrokapsel wirkt bei allen Temperaturen von Raumtemperatur bis 130°C als physikalische Barriere und vermittelt der Kautschukmischung so während der Lagerung und bei allen Verarbeitungsschritten unterhalb dieser Temperatur Stabilität. Somit bleibt unter anderem die Oberflächenklebrigkeit und -haftfähigkeit erhalten. Auch die Haltbarkeit des Schwefels selbst wird erhöht, wenn er in

Form der erfindungsgemäßen Zusammensetzung in mikrokapselter Form gelagert wird. So wird beispielsweise die Anfälligkeit von amorphem, unlöslichem Schwefel gegen Umwandlung in kristallinen Schwefel bei Lagerung in mikrokapselter Form unterdrückt bzw. verzögert.

Zusätzlich ermöglicht das Beschichtungsmaterial eine schnellere und bessere Dispersion der Mikrokapseln und führt so zu einer gleichmäßigeren Verteilung in der Mischung. Da sich die Mikrokapseln wie die entsprechenden Beschichtungsmaterialien verhalten, werden auch nachteilige Staubeentwicklungen, wie sie von Schwefel bekannt sind, vermieden. Dies führt ferner zu dem vorteilhaften Effekt, daß das Risiko von Staubexplosionen, die ein großes Problem bei der Schwefelverarbeitung darstellen, deutlich gesenkt wird bzw. nicht mehr auftritt.

Die Mikrokapseln der erfindungsgemäßen Zusammensetzung weisen im Mittel (Gewichtsmittel) eine Größe von 1 bis 75 µm, vorzugsweise 3 bis 30 µm und insbesondere 5 bis 8 µm auf.

Die Mikrokapseln weisen insbesondere die folgende Zusammensetzung auf:

- a) 99 bis 40 Gew.-%, bevorzugter 80 bis 50 Gew.-% und am meisten bevorzugt etwa 70 bis 60 Gew.-% Schwefel und
- b) 1 bis 60 Gew.-%, bevorzugter 20 bis 50 Gew.-% und am meisten bevorzugt etwa 30 bis 40 Gew.-% Beschichtungsmaterial.

Die erfindungsgemäßen Mikrokapseln können auf verschiedene Art und Weise hergestellt werden. Wesentlich bei dem Verfahren ist, daß vollständig umhüllter Schwefel in Form von Mikrokapseln der oben beschriebenen Art und Größe erhalten wird.

Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen hergestellt, indem ein Gemisch, das Schwefel, geschmolzenes Beschichtungsmaterial und gegebenenfalls weitere Hilfsstoffe wie Tenside oder Dispergierhilfsmittel enthält, in einem Kühlturm auf eine schnell rotierende Vorrichtung wie einen Drehteller fließen gelassen wird und durch die hohe Fliehkraft nach außen wandert. Durch den größeren Durchmesser am Rand werden die Teilchen getrennt und die Bildung von Agglomeraten vermieden. Nach dem Abschleudern vom Rand der rotierenden Vorrichtung fliegen die Teilchen nach außen einzeln weg und kühlen sich dabei ab, wodurch die Beschichtung erstarrt. Ein solches Verfahren läßt sich kontinuierlich betreiben und ist daher sehr effizient.

Neben diesem Verfahren kommen aber erfindungsgemäß auch andere Verfahren in Betracht, bei denen ein Gemisch, das Schwefel und Beschichtungsmaterial sowie gegebenenfalls Hilfsstoffe wie beispielsweise Tenside enthält, in flüssiger, gelöster, suspensierter oder emulgierter Form zu Mikrokapseln einer Zusammensetzung und Größe wie oben beschrieben verarbeitet wird.

Somit kommen zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mikrokapseln auch Verfahren wie Sprühtrocknung, Wirbelbettbeschichtung, Emulsions- bzw. Suspensionsverfahren und Ausfällung in Betracht. Beispielsweise können sich Mikrokapseln auch durch Abkühlen und Absetzenlassen eines Gemisches, das Schwefel und Beschichtungsmaterial sowie gegebenenfalls Hilfsstoffe wie Tenside enthält, in einem geeigneten Lösungsmittel bilden.

Beispielsweise kann flüssiger oder fester Schwefel bei erhöhten Temperaturen und Drücken, zum Beispiel bei etwa 130°C und etwa 2,6 kPa (bar) in einem geeigneten Reaktor emulgiert werden und unter Zusatz von geeigneten Tensiden wie anionischen, kationischen oder nicht-ionischen Tensi-

den mit geschmolzenem oder fein emulgierten Beschichtungsmaterial umhüllt werden. Als anionische Tenside kommen beispielsweise Benzolsulfonate in Frage, insbesondere n-C₁₀- bis C₁₃-Alkylbenzolsulfonate in Form ihrer Natrium-, Calcium- oder Tetraethylammoniumsalze. Erfindungsgemäß geeignete weitere sind beispielsweise Naphthalin- oder Phenolsulfonsäure-Kondensationsprodukte. Diese sind als Handelsprodukte Tamol® N Marken bzw. Tamol® PP von der Firma BASF AG erhältlich. Als besonders geeignet hat sich Tamol® NN 9104 erwiesen.

Das Beschichtungsmaterial kann zusammen mit dem Schwefel in den Reaktor eingebracht werden. Es kann aber auch erst kurz vor Austrag zugemischt werden. Die Umhüllung kann sowohl in dem Reaktor erfolgen, indem die Lösungsmittel abgezogen werden, wobei die erfindungsgemäße Zusammensetzung ausfällt, oder durch Sprühtrocknung des Gemisches. Falls die endgültige Beschichtung erst beim Sprühtrocknen erfolgt, kann das Beschichtungsmaterial auch erst in diesem Verfahrensschritt nach Austrag aus dem Reaktor zugesetzt werden.

Es ist somit bei dem erfindungsgemäßen Verfahren auch möglich, mehrschichtige Kapselhüllen zu erzeugen, indem die Beschichtungsschritte mehrmals hintereinander durchgeführt oder auch verschiedene bevorzugte Verfahren miteinander kombiniert werden.

Die so hergestellten erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können vorteilhaft als Kautschukadditiv bei der Herstellung von Kautschuk oder Kautschukmischungen, insbesondere solchen für die Gummierstellung verwendet werden.

Das vorteilhafte Verhalten des Beschichtungsmaterials im Kautschuk führt dabei wie oben beschrieben zu einer schnelleren und besseren Dispersion des Additivs und so zu einer gleichmäßigeren Verteilung in der Kautschukmischung.

Die physikalische Barriere aus Beschichtungsmaterial stellt ferner sicher, daß unterhalb von etwa 130°C ein Auschwefeln vermieden wird. Neben diesem nachteiligen Verhalten werden aber auch weitere chemische Reaktionen von Schwefel mit beliebigen anderen Bestandteilen der Kautschukmischung vermieden.

Insbesondere kann so das Problem der Anvulkanisation, die bei Temperaturen um etwa 110°C durch Reaktion von Schwefel als Vulkanisationsmittel und organischem Vulkanisationsbeschleuniger gestartet wird, vermieden werden.

Somit ist es ein weiterer Vorteil der vorliegenden Erfindung, daß durch die Einbindung von Schwefel in bis 130°C im Kautschuk beständige, d. h. undurchlässige, Mikrokapselfür den Einsatz von teuren Verzögerern, die der Unterdrückung der Anvulkanisation dienen, vermieden wird. Insbesondere kann sich auf diese Weise auch eine Vereinfachung bei der Steuerung des Verfahrens zur Herstellung von Gummiprodukten wie Reifen etc. ergeben. Die Freisetzung des eingekapselten Additivs erfolgt erst, wenn das Beschichtungsmaterial schmilzt bzw. sich im Kautschuk auflöst.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch unter Verwendung der erfindungsgemäßen Additivzusammensetzungen hergestellte Kautschuke, Kautschukmischungen oder Kautschukprodukte.

Die Erfindung ist im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen illustriert.

Beispiel 1

Mikroverkapselung von Schwefel im Emulsionsverfahren mit Polyethylenwachs

In einem 10 l Druckreaktor aus V4A Stahl wurden

3,00 kg handelsüblicher Mahlschwefel mit 6,55 kg Leitungswasser, 0,15 kg eines Alkylbenzolsulfonats (Marlon A 365, anionisches Tensid der Firma Hüls AG), 0,15 kg eines Naphthalinsulfonsäure-Kondensationsprodukts (Tamol® NN 9104, kautschukverträgliches Tensid bzw. Dispergierhilfsmittel der Firma BASF AG) und 0,30 kg eines Polyethylenwachses mit einer Molmasse von etwa 1600 g/mol (Vestowax A 616, niedermolekulares Niederdruckpolyethylen der Firma Hüls AG) mit einem Schmelzpunkt von etwa 125°C vorgelegt und durch Rühren mit dem eingebauten Ankerrührwerk homogenisiert. Dabei wurde der Reaktor mit Dampf auf eine Temperatur von 128°C aufgeheizt. Durch das eingebaute Schauglas konnte beobachtet werden, daß der Schwefel bei einem im Kessel gemessenen Dampfdruck von 2,6 bar nach etwa 30 Minuten aufgeschmolzen war. Nach weiteren 10 Minuten Rühren und Umpumpen über einen Rotor-Stator-Mischer (Dispax) wurde die entstandene Emulsion über eine beheizte Leitung in einem Wirbelschicht-Sprühtrockner zerstäubt, der im Umluftsystem mit auf 70°C geheiztem Stickstoff betrieben wurde. Nach etwa 50 Minuten wurde der Sprühvorgang beendet. Durch das Verdampfen des Wassers sank die Temperatur in der Abluft auf 58 bis 60°C ab. Das erhaltene Produkt war ein feines gelbbraunes Pulver. Die Ausbeute betrug 2,27 kg, das entspricht 63%. Der Schwefelgehalt des Produkts betrug 82 Gew.-%.

Beispiel 2

Mikroverkapselung von Schwefel im Emulsionsverfahren mit Polyvinylalkohol

In einem 10 l Druckreaktor aus V4A Stahl wurden 3,00 kg handelsüblicher Mahlschwefel mit 6,55 kg Leitungswasser, 0,15 kg eines Alkylbenzolsulfonats (Marlon A 365, anionisches Tensid der Firma Hüls AG), 0,15 kg eines Naphthalinsulfonsäure-Kondensationsprodukts (Tamol® NN 9104, kautschukverträgliches Tensid bzw. Dispergierhilfsmittel der Firma BASF AG) und 0,30 kg Polyvinylalkohol (Mowiol 8-88, Handelsprodukt der Firma Clariant, D-65926 Frankfurt) vorgelegt und durch Rühren mit dem eingebauten Ankerrührwerk homogenisiert. Dabei wurde der Reaktor mit Dampf auf eine Temperatur von 128°C aufgeheizt. Durch das eingebaute Schauglas konnte beobachtet werden, daß der Schwefel bei einem im Kessel gemessenen Dampfdruck von 2,6 bar nach etwa 30 Minuten aufgeschmolzen war. Nach weiteren 10 Minuten Rühren und Umpumpen über einen Rotor-Stator-Mischer (Dispax) wurde die entstandene Emulsion über eine beheizte Leitung in einem Wirbelschicht-Sprühtrockner zerstäubt, der im Umluftsystem mit auf 70°C geheiztem Stickstoff betrieben wurde. Nach etwa 50 Minuten wurde der Sprühvorgang beendet. Durch das Verdampfen des Wassers sank die Temperatur in der Abluft auf 58 bis 60°C ab. Das erhaltene Produkt war ein feines gelbbraunes Pulver. Die Ausbeute betrug 2,37 kg, das entspricht 66%. Der Schwefelgehalt des Produkts betrug 81 Gew.-%.

Beispiel 3

Konfektionierung des mikroverkapselten Schwefels

Mikroverkapselter Schwefel wurde wie in Beispiel 1 oder 2 hergestellt. In einem nachgeschalteten Verfahrensschritt wurde dann in der gleichen Anlage 2,37 kg mikroverkapselter Schwefel durch durch Aufsprühen von 0,237 kg einer niedragschmelzenden, wachsartigen Substanz wie Pentaerythrit-tetra-stearat das zunächst erhaltene Pulver aus Mikro-

kapseln in 0,1 bis 10 mm große Perlen überführt. Diese enthielten praktisch keinen Staubanteil mehr, waren freifließend und somit automatisch verwägbar.

Bedingt durch den niedrigen Schmelzpunkt der wachsartigen Substanz, die die Perlen zusammenhält, wurden die Mikrokapseln beim nachfolgenden Binarbeiten in Kautschukmischungen in ihrer ursprünglichen Form wieder freigesetzt.

mensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 oder hergestellt gemäß einem der Ansprüche 8 bis 10 erzeugt worden sind.

Patentansprüche

10

1. Zusammensetzung, die Schwefel enthält, dadurch gekennzeichnet, daß der Schwefel mit Beschichtungsmaterial unter Bildung von Mikrokapseln umhüllt ist.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie kristallinen Schwefel enthält.
3. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Beschichtungsmaterial in Kautschuk oder in Kautschukmischungen bis zu Temperaturen von 120 bis 140°C, insbesondere bis etwa 130°C, unlöslich ist.
4. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Beschichtungsmaterial bei Temperaturen oberhalb von 120 bis 140°C, insbesondere oberhalb von 130°C, in Kautschuk oder in Kautschukmischungen löslich ist oder schmilzt.
5. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Beschichtungsmaterial ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wachsen, Paraffinen, Polyethylen, Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren und Polyvinylalkoholen und Mischungen derselben.
6. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikrokapseln eine Größe von 1 bis 75 µm, bevorzugter 3 bis 30 µm und am meisten bevorzugt 5 bis 8 µm aufweisen.
7. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie
 - a) 99 bis 40 Gew.-%, bevorzugter 80 bis 50 Gew.-% und am meisten bevorzugt 70 bis 60 Gew.-% Schwefel und
 - b) 1 bis 60 Gew.-%, bevorzugter 20 bis 50 Gew.-% und am meisten bevorzugt 30 bis 40 Gew.-% Beschichtungsmaterial enthält.
8. Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein Gemisch, das Schwefel und Beschichtungsmaterial in flüssiger, gelöster, suspensierter oder emulgierter Form enthält, zu Mikrokapseln erstarrt.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch auf eine rotierende Vorrichtung dosiert wird und während der Bewegung nach außen erstarrt und Mikrokapseln bildet.
10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch in einem Wirbelbett, in einer Emulsion oder Suspension, durch Sprühtrocknung, durch Ausfällung oder durch Abkühlen und Absetzen Mikrokapseln bildet.
11. Verwendung der Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 oder hergestellt gemäß einem der Ansprüche 8 bis 10 als Kautschukadditiv zur Herstellung von Kautschuk oder Kautschukmischungen, insbesondere solchen für die Gummiherstellung.
12. Kautschuk, Kautschukmischung oder Kautschukprodukt, der/die/das unter Verwendung einer Zusam-

- Leerseite -